



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **61257476 A**(43) Date of publication of application: **14.11.86**

(51) Int. Cl

C23C 16/44(21) Application number: **60097947**(22) Date of filing: **10.05.85**(71) Applicant: **AGENCY OF IND
SCIENCE & TECHNOL**(72) Inventor: **OGAWA SHINJI
FUKUDA NOBUHIRO**(54) **FORMATION OF THIN FILM**

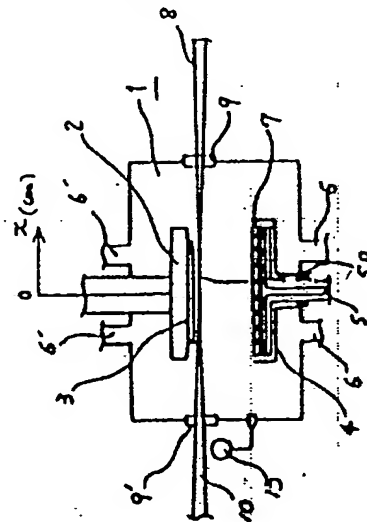
(57) Abstract:

PURPOSE: To form uniformly a thin film on a large area substrate at a high speed by controlling the number of raw material seeds and temp. near the main surface of the substrate to be formed with the thin film.

CONSTITUTION: The distribution of the number of raw material seeds such as disilane and temp. according to positions near the main surface of the substrate 3 to be formed with the thin film in a glow discharge reaction chamber 1 is measured by using a coherent anti-Stokes' Raman spectroscopy (CARS). More specifically, colinear laser light 8 is condensed by a lens and is focused 50 near the substrate 8 through a transparent window 9 to generate CARS light 10 of the intensity corresponding to the number of the raw material seeds in the extreme neighborhood of the focus 50. The light is divided by a spectroscope to obtain CARS spectra. The focus 50 is moved and the distribution of the number of the raw material seeds and temp. is measured in each position. The number of the raw material seeds and temp. are controlled by suitable means such as changing of the method for heating the substrate 3 so as to make uniform said distribution if the measured distribution has nonuniformity. The above-mentioned distribution is more

preferably measured within about 10mm from the main surface to be formed with the thin film.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio



⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭62-54871

⑬ Int. Cl.

C 23 C 16/52
16/50

識別記号

庁内整理番号

6554-4K
6554-4K

⑭⑮ 公告 昭和62年(1987)11月17日

発明の数 1 (全 8 頁)

⑯ 発明の名称 薄膜の形成方法

⑰ 特 願 昭60-97947

⑱ 公 開 昭61-257476

⑲ 出 願 昭60(1985)5月10日

⑳ 昭61(1986)11月14日

㉑ 発 明 者 小 川 伸 二 横浜市戸塚区飯島町2882番地

㉒ 発 明 者 福 田 信 弘 横浜市戸塚区飯島町2881番地

㉓ 出 願 人 工 業 技 術 院 長

審 査 官 林 征 四 郎

㉔ 参 考 文 献 特公 昭55-18783 (JP, B 2)

1

㉕ 特許請求の範囲

1 グロー放電により原料ガスを気相分解して薄膜を形成する方法において、基体の薄膜形成主面近傍の原料種数と回転温度との位置による分布をプラズマを乱すことなく直接CARSにより計測し、この原料種の数と回転温度とを制御する工程を含むことを特徴とする薄膜の形成方法。

2 基体の薄膜形成主面から約10mm以内の原料種数と温度の位置による分布を計測する工程を含む特許請求の範囲第1項記載の方法。

発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は反応性ガスの気相中分解により基体上に薄膜を形成する方法に関し、特に大面積基体への均質かつ高速形成方法に関する。

〔背景技術〕

半導体や絶縁体の薄膜は、太陽電池、光センサー、感光ドラム等の光電素子や薄膜トランジスタ、IC、LSI等の半導体装置に多用されている。

これらの薄膜の形成法としては、原料ガスを気相中で分解して基体上に薄膜を形成する、いわゆる化学的気相成長法（以下CVD法と略称する）が主に採用され分解エネルギー源としてグロー放電を用いるプラズマCVD法、単色光を用いる光CVD法、熱を用いる熱CVD法が一般に採用されている。とりわけ、プラズマCVD法は、その生産性に依り最も実用に供されている。

CVD法は、すでに実用に供されているもので

2

あるが、えられる薄膜はいずれも水面積のものに限られ、大面積基体上へ薄膜を高速でかつ均質に形成することは薄膜形成装置自体の特性によりきびしく制限されてしまい容易ではない。すなわちスケールアップはきわめて困難であるのが現状である。たとえば、プラズマCVD法で形成されるアモルファスシリコン太陽電池では、基体面積が1cm²以下の基体では光電変換効率10%以上が達成されているが現状では基体面積がこれより大きくなるにつれて変換効率が顕著に低下することが指摘されこの原因として、薄膜の不均質、膜厚の不均一等が挙げられている。

この薄膜の不均質さ、膜厚の不均一性をもたらす要因として薄膜形成基体近傍において原料種数と温度の不均一性があるのではないかとと思われる。

また、半導体装置の活性領域を受け持つ薄膜たとえばアモルファスシリコン太陽電池の光活性層たる薄膜の形成速度は高々1~2 Å/secと低いものである。この形成速度の増加、すなわち薄膜の高速形成化は、当然のことながら半導体装置製造の生産性向上に大きく貢献するものであり、熱望されている。しかしながら従来技術では、形成速度を高めるために、薄膜形成面により多くの原料種を供給してやる必要があり、必然的に高い反応圧力条件下で薄膜が形成されている。このような薄膜の高速形成に供される反応圧力条件下（一般的には0.1Torr以上）では、原料ガスの気体分

子の流れは、我々の検討によるとおそらく自由分子流ではなく、平均自由行程の短い粘性流領域に属する。このため基体近傍での原料種数（の分布）は、原料ガスの導入方法、反応ガスの排気方法を制御するのみでは必ずしも均一とはならない。

さらに、光電素子や半導体装置に多用されている薄膜の形成法においては、基体自身がシーズヒーターやランプヒータ等により数百℃に加熱されるのが通例であり、反応圧力の増加に伴ない、基体表面から気相本体中の気体分子への熱伝達等にもとづく熱移動による気体分子の温度上昇効果も顕著となることが考えられはたして気体分子の温度も均一であるか否かは定かでない。

このため、従来技術においては、この形成速度を増加させると、半導体装置の性能が低下するばかりか、大面積基体に均質に薄膜を形成することすら困難であつた。それ故に、相当する反応圧力条件下における薄膜形成条件の最適化により、高速均質形成を達成する試みがあるも、その達成は

困難をきわめている。
〔基本的着想〕

本発明者らは、上記問題の解明に取り組み、上記の如き薄膜の不均質さは、薄膜形成面近傍での原料種数と温度の不均一さが一つの大きな原因と考え、従来技術において実施されている圧力制御だけでは不充分であり、大面積基体への薄膜形成、とくに薄膜の高速形成においては原料種数そのものを制御せねばならないことを見出して、本発明を完成するに到つた。

〔発明の開示〕

本発明は、原料ガスを気相分解して薄膜を形成する方法において薄膜形成面近傍の原料種数と温度との位置による分布を計測し、この数と温度とを制御することを特徴とする薄膜の形成法である。

さらに、本発明においては薄膜形成面から約10mm以内の原料種数と温度とを計測することが好ましい。

本発明においては原料種の数と温度の計測には、コヒーレント反ストークスラマン分光法（Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy、以後CARSと略称する。）を用いることが便利である。CARSは空間分解能が高く、

原料種の局所測定が容易であるのみならず、気体分子の回転分布の変化がCARSスペクトルに反映されるため、スペクトル形状から気体分子の回転温度が計測される。すなわち、CARSスペクトルから、気体分子の濃度と温度の計測が同時に、しかも空間分解能が高く計測できる。さらに、分光法であるため、薄膜形成装置内の系を乱すことなく、非接触で濃度と温度の同時測定が行なえる利点を有する。

第1図及び第2図にはCARSシステムを原料種の数と温度の計測に用いられる例を模式的に示した。以下図面にもとづいて説明する。励起用のレーザー光23及び原料種のストークス光の振動数に等しいレーザー光24を二色性ミラー26でコリニア（collinear）に重ね合わせる。CARS光はこの光の焦点の極く近傍からのみ発生する。たとえば、CARS光は、焦点でのスポットサイズ径 ϕ 、コンフォーカル長を l とすれば、焦点近傍の径 ϕ 、長さ l の空間からその75%が発生する。具体的示例としては、励起用レーザー光の波長 λ を532nm、レンズ28の焦点距離 f を30cm、レーザー光の径 d を13mmとすれば、 $\phi = 4\lambda f / \pi d$ で表わされるから、これらの数値を代入して、 $\phi = 15.6\mu m$ また、 $l = \pi \phi^2 / 2\lambda$ であるから、 $l = 4.3mm$ すなわち、焦点近傍の径15.6 μm 、長さ4.3mmの空間から、CARS光のほとんどが得られるわけであり、空間分解能が非常にすぐれていることがわかる。この焦点を薄膜形成装置内で移動させることにより、各々の位置におけるCARSスペクトルを得ることができ、原料種数と温度の、各々の位置における値（分布）を求めることができる。さらに便利なことはCARS光は励起用のレーザー光強度 I_1 の2乗に比例し、原料種のストークス光に等しいレーザー光強度 I_2 に比例し、原料種数の2乗に比例する非常に強度の高い光である。この結果、放電中においても、非発光種であるところの原料種の計測が可能となる。

また、CARSで観測しているのは、気体分子の振動基底状態と励起状態との間のラマン遷移の共鳴であり、薄膜形成基体表面からの熱伝達等により気体分子の温度が変化すれば気体分子の大きさが振動状態の変化に伴ないわずかに変化し、分子の慣性モーメントに関係した量である回転定数が変化するので、ラマン遷移の振動数がわずかに回

転状態に依存する。このため、振動数のわずかに異なる数多くのCARS信号からなるスペクトルの形が気体分子の温度変化に起因する回転分布の変化を反映して変化し、この変化から気体分子の回転温度を求めることができる。

さらに、CARSでは、微弱な光強度でも、これを積算することもできるので、極く微量例えば 10^{15} 個/cm³程度の原料種濃度も測定することができる。

このように、CARS光を計測の手段として用いることにより原料種数と温度を同時に計測することができ、薄膜の形成条件の制御に対しきわめて有効である。

原料ガスの気相分解は、気体分子の温度が高いほど分解性が向上するため、薄膜の形成速度や均一性は、原料種の数のみならず温度の均一性にも依存する。また、薄膜の性質の均一性は形成速度に加えて、原料種数と温度による基体表面温度の均一性に支配されると考えられるが故に少なくとも薄膜形成面近傍でのCARS光強度とスペクトル形状が均一となるよう、形成条件を制御することにより、原料種数と温度との均一性が得られ、大面積基体への高速、均質薄膜形成が可能となると考えられるからである。

CARS光の発生位置は気相中であり、薄膜が形成される基体主面から10mm以内の領域であることが望ましい。この発生位置は、反応圧力によつて変えることが可能である。圧力が低い時には原料ガス種は反応室中に比較的均一に分布するので発生位置は必ずしも主面から10mm以内にある必要はない。しかしながら反応圧力が高くなると原料種の分布が大きく乱れてくるので、この発生位置は基板主面から10mm以内にあることが好ましく、さらに好ましくは5mm以内である。またこの発生最適位置は薄膜形成装置によつても変化する。発生位置の目安として反応圧力が低く0.4Torr未満においては、必ずしも10mm以内にある必要はない。たとえば0.4~1.0Torrでは10mm以内、1.0Torr以上では5mm以内に発生位置をおくことが好ましい。

本発明においてはこのように、CARSを用いて、薄膜形成基体近傍の原料種数と温度との位置による分布を計測し、該計測において不均一性が認められた場合、原料ガスの導入方法、反応ガス

の排気方法、基体の加熱方法を変更する等の手段によりCARSにより計測される原料種の数と温度薄膜形成基体近傍で均一となるよう制御を行なうのである。反応ガスの排気方法の制御は、排気方向やコンダクタンスの異なる複数個の排気管を設置して用いることにより行うのが好ましい。また、基体の加熱方法の制御は、熱源となるシーズヒータもしくはランプヒータの設置位置を変更することにより行うのが好ましい。また、我々がすでに提案しているように基体近傍をレーザ照射することにより加熱することも有力な手段である。

さらに、原料種の気体分子の回転温度は実測されるCARSスペクトルの形状を、原料ガスの分子定数と各回転状態の多重度を用い、回転状態間の熱平衡分布を仮定して得られる理論スペクトルの形状に一致するようにパラメータ推定法から算出される。しかしながら、薄膜形成基体近傍での原料種数と温度の分布の均一性を制御する目的からは、このような理論値との比較推定から回転温度を決定することは必ずしも必要ではなく、単にCARSスペクトルの形状と強度が基体近傍の各位置において同じくなるように制御すれば原料種と温度との均一性は確保される。例えば、基体中央部近傍のCARSスペクトルの形状が、外縁部近傍に比較して、半値幅が小さく強度が高い場合には、基体中央部近傍の原料種の回転温度が外縁部近傍より低いことを示す。この場合は、基体裏面に加熱用シーズヒータの設定温度を高くしたり、あるいは、中央部近傍にのみ、紫外域波長のレーザ光を照射したり、もしくは、基体中央部へ赤外域の長波長レーザ光を照射する、等の手段を適宜採用することにより、基体中央部近傍のCARSスペクトルを外縁部近傍のスペクトルと一致させるようにすればよい。

本発明において有効に用いることのできる原料はモノシラン、ジシラン、トリシラン等のシリコン水素化合物やモノクロロシラン、ジクロロシラン、トリクロロシラン、ヘキサクロロジシラン等のフッ素化シランである。また、ゲルマンやフッ素化ゲルマン等のSiGe合金用のガスやジボランやフオスフィン等の不純物ガスも原料として有効である。これらの中でも高速成膜に適し、ラマン共鳴の感受率の高いジシランが、本発明においては特に好ましい原料として用いられる。勿論、こ

これらの原料は単独あるいは混合した形態のいずれで用いてもよく、水素やヘリウム等のガスで希釈した状態においても有効に用いられる。

また基体としては導電材料や絶縁材料が用いられる。金属板、金属箔、ガラス、セラミックス、高分子フィルム、半導体材料は勿論これらの板や箔やフィルムにあらかじめ薄膜が形成されたものなども有効に用いられる。

薄膜の形成条件は特に限定されるものではない。CARS光を有効に得るためには圧力は1 m Torr以上であることが好ましい。高速成膜条件における原料ガスの圧力は成膜装置によつても異なるが、100 m Torr～数 Torrであり、充分前述の圧力条件を満足するものである。

(発明を実施するための好ましい形態)

レーザー光の入射及びCARS光の取出しの為、可視光に対し透明な材料、たとえば、ガラスや石英などで形成した窓を有する、原料ガス気相分解装置を、薄膜形成装置として用いる。

CARSスペクトルの形状を測定するためには、波長掃引の行なえるCARSシステムを用いることが好ましい。すなわち、励起光用のレーザーの発振と同期をとりCARS信号を記録しながら、原料種のストークス光の発生に波長可変色素レーザーを用い、色素レーザーの発振波長を回析格子駆動用ステッピングモータを動かすことにより波長掃引し、CARSスペクトルを得る。

原料ガスを導入し、CARSシステムを作動させ、基体の薄膜形成主面近傍の原料種数と回転温度をプラズマを乱すことなく直接CARSにより計測する。まず、CARSにより計測された原料種数が該薄膜形成主面近傍において均一である場合は問題ないが、もし原料種数(すなわちCARS光強度に対応する)が、例えば後記第3図に示すごとく、位置により異なる場合(濃度依存性がある場合)は、原料種数(CARS光強度)が均一になるように、原料ガス流量、反応ガス排気量等を適宜制御する。すなわち、当然のことながら基本的には、原料種数の少ないところに、原料ガスをより多く供給するようにし、原料種数の多いところにはその逆の操作を行い、CARS光強度を均一にするようにすればよいのである。例えば、後記第3図の0.8 Torrに対する場合のごとく、該基体の中央部近くの薄膜形成主面近傍における原料種数

が、基体の外縁部近くの原料種数より少ないCARS計測結果が得られた場合には、原料種数を多くするために、導入する原料ガス流量を適当な範囲で例えば通常使用されている0.1～1000 SCCM程度の範囲内で増加させればよい。また、原料ガスを増加せしめるかわりに、反応ガスの排気量を増加せしめてもよい。このための手段としては、特に限定するものではないが、排気管に付設されたバタフライ弁のごときコンダクタンス可変バルブの開口度を拡大すること等により容易になされる。この二つの手段は併用してもよいことは勿論である。一方、逆に、同じく第3図の0.4 Torrに対する場合のごとく、該基体の中央部近くの薄膜形成主面近傍における原料種数が、基体の外縁部近くの原料種数より多いと云うCARS計測結果が得られた場合には、原料種数を少なくするため、上記と逆の操作を行えばよいのである。

また、回転温度については、前記したごとく、回転温度の絶対値を決定することはこの場合必要ではないので、単にCARSスペクトルの形状(例えば半値幅で表示)と強度が基体近傍の各位置において均一になるように制御すれば原料種と回転温度との均一性は確保される。したがって、例えば、基体中央部近傍のCARSスペクトルの形状が、外縁部近傍に比較して、半値幅が小さく強度が高い場合は、基体中央部近傍の原料種の回転温度が外縁部近傍より低いことを示すので、基体裏面の加熱用シーズヒータの設定温度を高くしたり、あるいは、中央部近傍にのみ、紫外域波長のレーザー光を照射したり、もしくは、基体中央部へ赤外域の長波長レーザー光を照射する、等の手段を採用することにより、基体中央部近傍のCARSスペクトルを外縁部近傍のスペクトルと一致させるようにして、回転温度を均一にするようにすればよいのである。該計測を二次元的、あるいは三次元的に実施したときに原料種の数と温度が大きく変動するときにはさらに原料ガス導入方法、反応ガス排気管の選択、基体加熱方法等の因子を変更する。

本発明は実施例に示すように、従来技術で用いられている、薄膜形成装置の全圧制御による薄膜形成制御よりも、より精緻な制御を可能とし、大面積基体への薄膜の形成、とくに、高速で均質な

形成技術に有効である。

次に、実施例をあげて、本法をさらに具体的に説明する。

〔実施例 1〕

容量結合型のグロー放電装置は膜厚の均一性がよいので工業的にもよく使用されている。この装置によく用いられる成膜室の一例を模式的に第 2 図に示す。グロー放電反応室 1 は電力印加電極 4、基体保持電極 2、ガス導入手段に接続されたガス導入口 5、この導入孔に接続し、該反応室内にガスを送り込むための多数の小孔を有する多孔板 7、真空排気手段に接続された真空排気孔 6、6' 及びレーザー光や CARS 光を通すための可視光に透明な窓を少くとも有するのである。第 1 図には示していないが基体加熱手段もまた有している。第 2 図には本発明における CARS システムの概略を示すものである。CARS 光発生仕組みを次に述べる。YAG レーザー 2 1 から発振する $1.06\mu\text{m}$ の YAG レーザー光は変換器で 532nm であるところの第 2 高調波に変化され YAG レーザーを出ていく。この 2 倍の周波数を有する YAG レーザー光 2 3 は色素レーザーに導入される。YAG 第 2 高調波のうち一部は色素レーザーの発振及び増巾に使用され残りはそのまま 2 3' として色素レーザーを通過する。色素レーザー光 2 4 は CARS システムのストークス光に相当するものである。これらのレーザー光 2 3' 及び 2 4 は二色性ミラー 2 6 を通してコリニアーに重ね合わせレンズ 2 8 でグロー放電反応室 1 中に焦点を結ばせる。コリニアーのレーザー光 8 は透明窓 9 を通り反応室 1 中に導入すると焦点 5 0 のごとく近傍において原料種数に応じた強度の CARS 光 1 1 が発生する。この CARS 光 1 1 はレーザー光 2 3', 2 4 とともに透明窓 9' を通って反応室外へ混合光 1 0 として取り出される。ついで、この混合光 1 0 を二色性ミラー 3 2 で分離し、CARS 光 1 1 のみシリンドリカルレンズ 3 4 を通して分光器に導入する。分光器で分光された光はダイオードアレイ 3 7 で電気信号に変換され、制御信号として制御系に導入される。ダイオードアレイ 3 7 は CARS 信号の検出器であるが、検出は YAG レーザー光 2 1 の発振と同期を取っている。

第 3 図は、該グロー放電反応室にジシランガス 10SCCM を原料ガス導入部 5 から供給し、電力

30W で放電せしめ、排気管 6', 6' のみを使用し、該排気管のコンダクタンスを、6', 6' に付設されたコンダクタンス調整手段、ここではバタフライ弁（図示して無い）により調整し、反応室内の圧力を 0.8Torr もしくは 0.4Torr とした場合の各測定位置における CARS 光の強度を任意目盛でプロットしたものである。図中 0.8Torr および 0.4Torr は隔膜式圧力計 1 3 で測定したグロー放電室の圧力である。本図における測定位置は基体 3 から 3mm 離れている気相において上部電極の中心点を $x=0$ とすると電極外縁が $x=50\text{mm}$ で表わされる。本図において a および b はそれぞれ電極中心点および電極外縁を表わす。0.4Torr と圧力の低い場合においては CARS 光強度 y が中心から 10mm 程の間で強いがそれ以外においては原料種は基体近傍の空間に比較的均一に分配されている。しかるに高速成膜の条件であるところの圧力が 0.8Torr と高い場合には CARS 光強度は中心で 0.5 であり、外縁で 0.94 であつた。このように圧力によって原料種の分布は逆転した。いま CARS 光強度 y は原料種数 n の 2 乗に比例するので $y = kn_n^2$ で表わされる。中心と外縁の原料種数をそれぞれ n_c 、 n_e とすればその比の値 $(n_e/n_c) = (y_e/y_c)^{1/2}$ で表わされ第 1 表のごとくなる。

第 1 表

圧 力	0.4Torr	0.8Torr
y_e	0.07	0.94
y_c	0.16	0.50
$(n_e/n_c) = (y_e/y_c)^{1/2}$	0.66	1.37

このように圧力の高低にかかわらず、排気管 6' のみを使用した場合、薄膜形成基体近傍で原料種は不均一に分布していることがわかる。すなわち第 1 表に示すように、圧力が 0.4Torr では基体中央部における原料種数がより多く、圧力 0.8Torr では、基体外縁部における原料種数がより多い。このような状態において、なんらかかる原料種の不均一を調整することなく薄膜を形成することを試みたが、圧力 0.4Torr では、基体中央部における薄膜の成膜速度は 18Å/S 、光導電度は $5.0 \times 10^{-3}\text{S/cm}$ であり、一方、基体外縁部における薄膜の成膜速度は 12Å/S 、光導電度は 6.5

$\times 10^{-5} \text{S/cm}$ であつた。また、圧力0.8Torrでは、基体中央部における薄膜の成膜速度は30A/S、光導電度は $3.8 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ であり、一方、基体外縁部における薄膜の成膜速度は41A/S、光導電度は $1.5 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ であつた。すなわち、なん

ら、原料種数の制御を行わない場合は、薄膜形成基体近傍で原料種は不均一に分布し、成膜速度が位置によって異なるため、結果として膜厚は不均一となり、またこれに起因してか、光導電度の数値により示されるごとく不均質の膜質のものしか得られないのである。

第4図は、第3図の圧力0.8Torrの条件下における300°Cに加熱された薄膜形成面から3mmの位置(b)と、25mm(a)の位置におけるジシランガスのCARSスペクトルと、レーザの光軸上の薄膜形成装置の外部においた容器内での一酸化炭素ガスのCARSスペクトルを示す。図中a、bは各々25mmの位置と3mmの位置でのスペクトルを示す。第4図の縦軸はCARS光強度 y を表わし、横軸はCARS光のラマン遷移の振動数を各々任意目盛で表わしている。第2表にa、bにおけるジシランガスと一酸化炭素ガスのCARSスペクトルの、中心強度と半値幅を示す。

第 2 表

	ジシラン		一酸化炭素	
	CARS光強度	半値幅	CARS光強度	半値幅
a (25mm)	158744	16.5	83672	9.2
b (3mm)	32492	25.8	58252	8.3

第2表において、薄膜形成装置の外部の容器内の一酸化炭素のCARS光強度及び半値幅は、YAGレーザー及び色素レーザーの出力の変動に起因するものである。しかしながら薄膜形成装置内のa、b各点におけるCARS光強度、半値幅は、大幅に変化し、CARSスペクトル形状が変化していることがわかる。気体分子の温度上昇に判なう回転分布の変化は、理論的にCARS光強度の低下、半値幅の増大としてスペクトル形状にあらわれる。第2表の結果は、300°Cに加熱された薄膜形成面に近いbでの値が、薄膜形成面から離れたaでの値に比べ、CARS光強度の大幅な低下、半値幅の大幅な増大を示しており、a、b各点で気体分子の

温度が全く異なることを表わしている。理論スペクトルとの比較により概算で、a、b各点での回転温度は、各々約250°C、50°Cと推定された。

このように薄膜形成装置内での原料種の気体中の温度は、位置により不均一であることがCARSスペクトルの形状からわかる。

〔実施例2〕

原料ガス流量や反応ガス排気量を増加せしめて原料種数の少ない部位により多量の原料ガスを供給すると共に、ヒーターを使用して、原料種数ならびに回転温度を均一にするような制御を行つた結果をより具体的に示すと以下のごとくである。すなわち、

第1図に示したグロー放電反応室に原料ガスであるジシランガスを供給量20SCCMと増加して原料ガス導入部5より供給し、電力60Wにて放電させ排気管6'、6'を用い、反応室内圧力を0.8Torrに調整した。なお、基体はシーズヒーターにより300°Cに加熱した。

基体中央部主面より、3mmの位置(第2表のbの位置に対応)でのジシランのCARSスペクトルは、強度36512、半値幅24.2であり、一方、基体外縁部主面より同じく3mmの位置では強度28724、半値幅27.3であつた。このとき、基体中央部における薄膜の成膜速度は36A/S、光導電度は $2.8 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ であり、一方、基体外縁部における薄膜の成膜速度は43A/S、光導電度は $3.8 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ であつた。なお、CARSスペクトルの半値幅が基体中央部近傍で24.2と基体外縁部近傍の27.3より小さいことから、原料種すなわちジシランの回転温度は、外縁部近傍に比較して基体中央部近傍において低いことがわかる。また原料種数もまだ基体中央部近傍において幾分低く、完全に均一とはなっていないことがわかる。

以上の状態において、さらに該放電条件下で、排気管6、6をも使用し、圧力0.8Torrに保持し、かつ、CARS光強度が均一となるように、排気管6'、6'および6、6のコンダクタンスを調整した。また、放電反応室内の基体中央部のシーズヒーターの設定温度を350°Cに高めて同一条件で放電せしめ、CARSによる計測を行つた。

基体中央部主面より、3mmの位置でのジシランのCARSスペクトルは、強度26838、半値幅27.1であり、一方、基体外縁部主面より同じく3mmの

13

位置では強度28030、半値幅27.3であり、CARSスペクトルの形状は、基体中央部近傍と該縁部近傍とではほぼ等しくなった。基体中央部における薄膜の成膜速度は $38\text{Å}/\text{S}$ 、光導電度は $3.9 \times 10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ であり、一方基体外縁部における薄膜の成膜速度は $38.3/\text{S}$ 、光導電度は $3.7 \times 10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ であり、中央部近傍と外縁部近傍とで、ほぼ等しい光導電度が得られた。

すなわち、基体の薄膜形成主面近傍の原料種数と回転温度とを計測してこれを均一になるように制御することにより、基体中央部と該縁部で成膜速度は均一となり、また、光導電度の点でも均質な薄膜が得られることがわかる。

このように、ヒーターの設置位置の変更やレーザーによる補助加熱によりCARSスペクトルの形状を同一にすることができた。

すなわち $20\text{Å}/\text{sec}$ を越える高製膜速度条件（たとえば 0.4Torr 以上）で光導電度 $10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ を越える均質な薄膜を電極直径の8割の大きさの基体面に形成することが可能になった。

従来技術では、薄膜形成装置内の反応圧力と基

14

体加熱温度のみを検知し制御していたため、本実施例で示すような原料種の数と温度の不均一性を把握することができずとりわけ高速での均質な薄膜形成が困難になっていた。

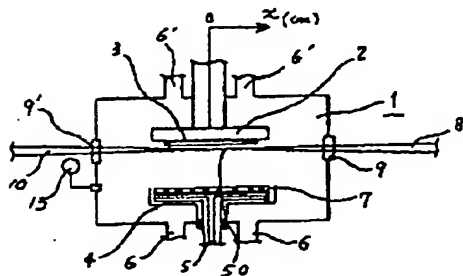
本発明により、この不均一性を検出し、これを制御することにより大面積基体への均質でとりわけ高速薄膜形成が可能になったのである。

図面の簡単な説明

第1図は本発明に用いられるグロー放電装置の一例を示す断面図である。第2図は本発明の原料種数検出システムの一例を示すブロック図でありCARSシステムを用いるものである。第3図および第4図はCARSシステムにより検出されたCARS光強度の反応器内位置依存性を示すグラフである。

第1図および第2図において1……グロー放電反応室、2……基体保持電極、3……基体、4……放電電力印加電極、5……原料ガス導入部、6, 6'……真空排気孔、8……レーザー光、9, 9'……透明窓、10……CARS光。

第1図



第2図

